

京都大学大学院 学生会員 ○西澤 彩
住友大阪セメント(株) 正 会 員 中村 士郎

京都大学大学院 正 会 員 高谷 哲
京都大学大学院 正 会 員 山本 貴士
京都大学大学院 フェロー 宮川 豊章

1. 研究目的

腐食生成物は様々な種類があり、結晶構造が異なるため密度や体積膨張倍率も異なる。しかしコンクリート構造物中の鋼材に発生する腐食生成物については、その種類や生成条件、生成プロセスが十分に検討されていない。そこで本研究では、様々な腐食環境でコンクリート中の鉄筋に生じる腐食生成物の分析を行い、コンクリート中における腐食生成物の違いと生成プロセスを検討した。

2. 実験概要

腐食生成物の分析は粉末 X 線回折分析により行った。またクラックゲージを用いて腐食ひび割れ幅を測定した。以下に各試料の詳細を示す。

(1) 実構造物

a) RC 鉄道高架橋

内陸部に位置する建設後約 40 年を経過した RC ラーメン高架橋床板部である。2012 年に行った調査では、内在塩化物イオン量が約 2.2kg/m^3 、中性化残りが 11mm(かぶり 20mm)であることが確認されている。本研究で使った試料は、ひび割れの生じていない箇所のはつり後直後に採取したもので、採取後密閉容器に保存し、24 時間以内に分析を行った。なお、試料は比較的水かかりが少ない箇所と漏水箇所の 2 箇所から採取した。

b) RC 道路高架橋

供用期間 35 年を経て、鋼材腐食のため撤去された道路橋床板の一部である。内在塩分は約 1.2kg/m^3 、中性化深さは約 35~40mm であった。腐食ひび割れが生じている箇所をはつり取り、はつり後 1 時間以内に腐食生成物を採取し分析を行った。なお、24 時間での腐食生成物の組成の変化を確認するために、24 時間後に再分析を行った。

(2) 暴露試験体

三重県の漁港に 26 年間暴露(1986 年に設置)された供試体を用いた¹⁾。120×120×1300mm の角柱供試体でかぶり 25mm の位置に D10 の鉄筋を 2 本配置している。暴露-1 のみ、鉄筋は 4 本配置している。ひび割れ幅は 100mm

ピッチで測定し、このうち供試体中央部 400~800mm の間で観察されたひび割れ幅を表-1 に示した。供試体の端部はコンクリートの欠損が多く見られたため、腐食生成物は中央区間から採取した。

(3) 促進試験体

促進試験体は、100×100×400mm の角柱供試体で、かぶり 20mm の位置に長さ 350mm(腐食区間 300mm)の鉄筋を一本配置した。水セメント比 W/C=60%のモルタル製で、練混ぜ時に塩化物イオン 6.0kg/m^3 を混入した。14 日間の水中養生の後、乾湿繰り返し環境下(5 日間の湿潤: 40°C , 95%RH, 2 日間の乾燥: 20°C , 40%RH)で腐食の促進を行った。ひび割れ幅は 50mm ピッチで測定し、これらの値を平均して平均ひび割れ幅を表-1 に示した。

(4) 電食試験体

供試体は促進試験体と同様である。14 日間の水中養生の後、電食試験を開始するもの、促進中性化試験により中性化深さ 10, 20mm に達した時点で電食試験を開始す

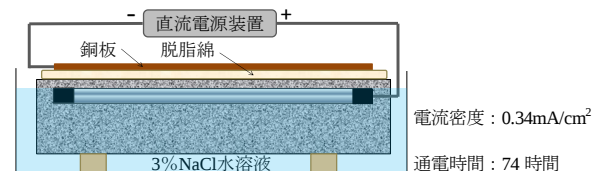


図-1 電食試験の概要

るものの 3 種類の供試体を用いた。電食試験の概要を図-1 に示す。ひび割れ幅の測定は促進試験体と同様である。

3. 分析結果および考察

各試験体の粉末 X 線回折分析で得られた結果をまとめて表-1 に示す。測定したひび割れ幅も併せて示す。

Fe_3O_4 および $\alpha\text{-FeOOH}$ はすべての試験体で生じており、どの環境下でも生成する腐食生成物であることがいえる。既往の研究では、pH11 付近のアルカリ環境下で $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が酸化されて、 $\alpha\text{-FeOOH}$ および Fe_3O_4 を生じることが報告されている²⁾。また、 $\alpha\text{-FeOOH}$ はほかのオキシ水酸化鉄(FeOOH)に比べて、熱力学的に安定であることが報告されている³⁾。 Fe_3O_4 は pH によっては $\beta\text{-FeOOH}$ および

表-1 粉末X線回折分析の結果およびひび割れ幅の測定結果

分析試料	腐食生成物						ひび割れ幅 (mm)
	Goethite α -FeOOH	Akaganeite β -FeOOH	Lepidocrocite γ -FeOOH	Magnetite Fe_3O_4	塩化酸化鉄(III)カルシウム CaFeClO_2	塩化水酸化鉄 $\text{FeCl}_{2-x}(\text{OH})_{12+x}$	
鉄道橋(乾燥)	○	○	○	○			-
鉄道橋(漏水)	○	○	○	○	○		-
道路橋-1	○		○	○	○	○	0.05～0.10
道路橋-1(24h後)	○		○	○	○		
道路橋-2	○	○	○	○			0.50～0.80
暴露-1海側	○		○	○			0.20～0.60
暴露-1陸側	○			○	○		-
暴露-2	○	○	○	○			0.08～1.60
暴露-3	○	○	○	○			1.50～6.00
暴露-4	○		○	○			0.10～0.15
促進	○			○	○	○	0.10
電食-中性化0	○	○	△	○	○	○	0.49
電食-中性化10	○			○	○	○	0.13
電食-中性化20	○			○	○	○	0.10

γ -FeOOH の還元により生成することが報告されており²⁾⁴⁾、環境によって生成量は変わるものの、コンクリート中で生成しやすい腐食生成物であると考えられる。

β -FeOOH および γ -FeOOH はひび割れ幅の比較的大きい試験体で多く検出された。 β -FeOOH および γ -FeOOH は高アルカリ環境下では溶解、再結晶により α -FeOOH および Fe_3O_4 に変化する、あるいは還元されて Fe_3O_4 に変換することが報告されている²⁾⁴⁾。酸性環境下では水に溶解し、 H^+ の作用で Fe^{3+} が遊離することが知られており²⁾、 Fe^{3+} からなる β -FeOOH および γ -FeOOH から Fe^{2+} が生じ、 Fe^{2+} と Fe^{3+} からなる Fe_3O_4 が生じると考えられる。これをコンクリート中の鉄筋で考えると、腐食が軽微な段階はひび割れ幅も小さく、鉄筋近傍は湿潤環境および高アルカリ環境が保たれるため β -FeOOH および γ -FeOOH は α -FeOOH および Fe_3O_4 に変化する。腐食が進行すると加水分解により鉄筋近傍の pH は低下し、さらにひび割れ幅が大きくなるため内部は乾燥状態となる。このとき β -FeOOH および γ -FeOOH が生じる。さらに腐食が進行すると、鉄筋近傍の pH は酸性側まで低下することが確認されており⁵⁾、水が常に供給される環境下にある場合は Fe_3O_4 に変化する。乾燥環境下では β -FeOOH および γ -FeOOH は変化せず残存すると考えられる。

CaFeClO_2 は実構造物でも生成したが、電食試験体の方が生成量が多いことが考えられた。これは未水和セメントが多く存在するためカルシウムイオンが溶出しやすく、かつ塩化物イオンも多いことにより、これらのイオンが腐食生成物内に取り込まれやすかったためと考えられる。また、24 時間後に再分析した道路橋-1 をみると、 $\text{FeCl}_{2-x}(\text{OH})_{12+x}$ のみ消失しており、その他の腐食生成物は変化

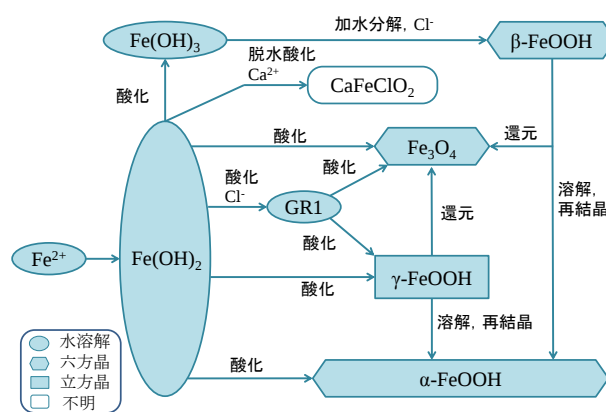


図-2 コンクリート中における腐食生成物の生成プロセス
しなかった。このことから、 $\text{FeCl}_{2-x}(\text{OH})_{12+x}$ は中間生成物であり、GR1 の一種であること⁶⁾が確認できた。

以上をまとめると、コンクリート中の腐食生成物の生成プロセスは図-2 のように表される。それぞれの腐食生成物は体積膨張倍率が異なるため、pH や水の存在などの環境の違いでコンクリート中の鉄筋に生じる腐食生成物が異なり、腐食膨張圧に影響を与える体積膨張倍率も異なると考えられる。

参考文献： 1) 鈴木宏信ら他：14 年間海洋環境下に暴露した鉄筋コンクリート供試体の耐久性，コンクリート工学年次論文集，Vol.25，No.1，pp.719-724，2003 2) R.M. Cornell，U. Schwertmann：The Iron Oxides，VHC，1996 3) K.Hashimoto & T.Misawa：The Solubility Of γ -FeOOH In Perchloric Acid At 25°C，Corros.Sci.，13，pp.229-231，1973 4) 菅江清信ら他：金電極上のオキシ水酸化鉄の還元挙動の電気化学的解析，環境と材料，B-307，2013 5) 山本悟ら他：湿潤環境にあるコンクリート中鋼材の電気防食基準に関する検討，コンクリート工学論文集，Vol.22，No.3，pp.1-11，2011.9 6) K.K. Sagoe-Crentsil，F.P.Glasser：Constitution of Green Rust and Its Significance to the Corrosion of Steel in Portland Cement，Corrosion Science，Vol.49，No.6，pp.457-463，1993